

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-190274

(43)Date of publication of application : 23.07.1996

(51)Int.Cl. 603G 15/08
603G 15/08
603G 15/00

(21)Application number : 07-018677

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 11.01.1995

(72)Inventor : KURAMOTO SHINICHI
ASAHINA YASUO
MOCHIZUKI MASARU
MATSUI AKIO
TOMITA MASAMI
KATO TAKAHISA
MASUDA MINORU
SUZUKI TOMOMI

(54) IMAGE FORMING METHOD USING TWO-COMPONENT DEVELOPER**(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a method to obtain a good copy image with a two- component developer using a small particle toner without splashing a toner.

CONSTITUTION: A two-component developer comprising a carrier and a small- size toner having 6-9 μ m volume average particle size is used. A replenisher toner and the carrier remaining after the toner is removed from the developer in an image forming device are mixed in a ball mill for 15 seconds to obtain the toner density controlled in the image forming device. In this process, the toner is mixed to obtain 7 μ C/g to 40 μ C/g absolute charge amt. or 2 \times 10-9 μ C/one particle to 12 \times 10-9 μ C/one particle absolute average charge amt., and then used for image forming (development).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.06.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-190274

(43)公開日 平成8年(1996)7月23日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 15/08	5 0 7 X			
	5 0 5 A			
15/00	3 0 3			

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平7-18677	(71)出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22)出願日	平成7年(1995)1月11日	(72)発明者	倉本 信一 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72)発明者	朝比奈 安雄 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72)発明者	望月 賢 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(74)代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二成分系現像剤を用いる画像形成方法

(57)【要約】

【目的】 小径トナーを用いた二成分系現像剤によつて、トナー飛散を生じさせることなく、良好な複写画像を得る方法を提供する。

【構成】 キャリアと体積平均粒径が6～9 μm の小径トナーとからなる二成分系現像剤を用い、画像形成装置中の現像剤からトナーを除去したキャリアと、補給するトナーとを、画像形成装置中で制御しているトナー濃度に設定し、ボールミルで15秒混合した時に、帯電量の絶対値が7 $\mu\text{C/g}$ ～40 $\mu\text{C/g}$ 又は平均帯電量の絶対値が $2 \times 10^{-9} \mu\text{C/個}$ ～ $12 \times 10^{-9} \mu\text{C/個}$ となるようにして、画像形成（現像）を行なう。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トナー及びキャリアからなる二成分系現像剤を用い静電潜像を現像する画像形成方法において、該現像でトナーを消費し実質的にトナーを含まないキャリアと、補給するトナーとを、画像形成装置中で制御しているトナー濃度に設定し、ボールミルで15秒混合した時の帯電量の絶対値が $7\mu\text{C/g} \sim 40\mu\text{C/g}$ になるように混合し、かつトナーの体積平均粒径を $6 \sim 9\mu\text{m}$ にすることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 トナー及びキャリアからなる二成分系現像剤を用い静電潜像を現像する画像形成方法において、該現像でトナーを消費し実質的にトナーを含まないキャリアと、補給するトナーとを、画像形成装置中で制御しているトナー濃度に設定し、ボールミルで15秒混合し*

$$-10 \leq QA - QB \leq 4$$

(QA : 前記の実質的にトナーを含まないキャリアと補給するトナーとを制御トナー濃度に設定し、ボールミルで15秒混合した時の帯電量の絶対値、

QB : 前記の実質的にトナーを含まないキャリアと現像剤中のトナーとを制御トナー濃度に設定し、ボールミルで15秒混合した時の帯電量の絶対値。)

【請求項4】 トナー及びキャリアからなる二成分系現像剤を用い静電潜像を現像し、かつトナー濃度を現像剤の透磁率を磁気ブリッジ方式トナーセンサーで測定して制御する画像形成方法において、該現像でトナーを消費し実質的にトナーを含まないキャリアと、補給するトナーとを、画像形成装置中で制御しているトナー濃度に設定し、ボールミルで15秒混合した時の帯電量の絶対値が $10\mu\text{C/g} \sim 40\mu\text{C/g}$ になるように混合し、かつトナーの体積平均粒径を $6 \sim 9\mu\text{m}$ にすることを特徴とする画像形成方法。

【請求項5】 トナー及びキャリアからなる二成分系現像剤を用い静電潜像を現像し、かつ制御されるトナー濃*

$$rc^3 \rho c \cdot a / rt \rho t \cdot (rc + rt)^2 \cdot (100 - a) \geq 0.08 \quad \cdots (II)$$

(ここで、rc ; キャリア粒径、 ρc ; キャリア真比重、rt ; トナー粒径、 ρt ; トナー真比重、a ; トナー濃度 (wt%) である。)

【請求項7】 トナー及びキャリアからなる二成分系現像剤を用い静電潜像を現像し、かつ画像形成装置の1現像ユニット中のキャリアの表面積を 15m^2 以下とする画像形成方法において、該現像でトナーを消費し実質的にトナーを含まないキャリアと、補給するトナーとを、画像形成装置中で制御しているトナー濃度に設定し、ボールミルで15秒混合した時の帯電量の絶対値が $10\mu\text{C/g} \sim 40\mu\text{C/g}$ になるように混合し、かつトナーの体積平均粒径を $6 \sim 9\mu\text{m}$ にすることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真や静電記録の

*た時の平均帯電量の絶対値が $2 \times 10^{-9}\mu\text{C/個} \sim 12 \times 10^{-9}\mu\text{C/個}$ になるように混合することを特徴とする画像形成方法。

【請求項3】 トナー及びキャリアからなる二成分系現像剤を用い静電潜像を現像する画像形成方法において、該現像でトナーを消費し実質的にトナーを含まないキャリアと、補給するトナーとを、画像形成装置中で制御しているトナー濃度に設定し、ボールミルで15秒混合した時の帯電量の絶対値が $7\mu\text{C/g} \sim 40\mu\text{C/g}$ 、トナーの体積平均粒径が $6 \sim 9\mu\text{m}$ で、現像剤中のトナーの帯電能力と補給トナーの帯電能力の関係が下記式(I)で表されるように混合することを特徴とする画像形成方法。

【数1】

$$(\mu\text{C/g}) \quad \cdots (I)$$

※度でのキャリア表面のトナー粒子の占める割合を20%以上にする画像形成方法において、該現像でトナーを消費し実質的にトナーを含まないキャリアと、補給するトナーとを、画像形成装置中で制御しているトナー濃度に設定し、ボールミルで15秒混合した時の帯電量の絶対値が $10\mu\text{C/g} \sim 40\mu\text{C/g}$ になるように混合し、かつトナーの体積平均粒径を $6 \sim 9\mu\text{m}$ にすることを特徴とする画像形成方法。

【請求項6】 トナー及びキャリアからなる二成分系現像剤を用い静電潜像を現像し、かつ制御されるトナー濃度が下記式(II)を満足する画像形成方法において、該現像でトナーを消費し実質的にトナーを含まないキャリアと、補給するトナーとを、画像形成装置中で制御しているトナー濃度に設定し、ボールミルで15秒混合した時の帯電量の絶対値が $10\mu\text{C/g} \sim 40\mu\text{C/g}$ になるように混合し、かつトナーの体積平均粒径を $6 \sim 9\mu\text{m}$ にすることを特徴とする画像形成方法。

【数2】

$$rc^3 \rho c \cdot a / rt \rho t \cdot (rc + rt)^2 \cdot (100 - a) \geq 0.08 \quad \cdots (II)$$

分野における二成分系現像剤を用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、特開昭61-147261号などに開示されているように、静電荷像をトナーを用いて現像する方法には大別して、トナーとキャリアとが混合されてなるいわゆる二成分系現像剤を用いる方法と、キャリアと混合されずにトナー単独で用いられる一成分系現像剤を用いる方法とがある。

【0003】 このうち二成分系現像剤を用いる方法は、トナーとキャリアとを攪拌摩擦することにより、各々を互いに異なる極性に帯電せしめ、この帯電したトナーにより反対極性を有する静電荷像が可視化(現像)されるものであり、トナーとキャリアの種類により、鉄粉キャリアを用いるマグネットブラシ法、ビーズキャリアを用いるカスケード法、ファープラシ法等がある。これらの

各種の現像方法に適用されるトナーとしては、天然樹脂あるいは合成樹脂からなる結着樹脂に、カーボンブラック等の着色剤を分散させた微粉末が用いられている。例えば、ポリスチレン等の結着樹脂中に、着色剤を分散させたものを1〜30 μm程度に微粉碎した粒子がトナーとして用いられている。また、これらの成分にさらにマグネタイト等の磁性材料を含有せしめたものは磁性トナーとして用いられる。

【0004】近年、市場における高画質化の要求から、トナーの小粒径化が求められている。トナー小粒径化により画像のシャープ性や階調性、グレインネス（粒状性）、ハーフトーンの均一性等は向上するが、副作用として複写機やプリンター中でトナー粒子が飛散しやすいという問題が生じている。この現象は特にトナーの体積平均粒径が9 μm以下であると顕著になる。また、この問題は、現像剤中のトナー濃度の制御を磁気ブリッジ方式のトナー濃度センサーを用いて行う場合や、複写機やプリンターの小型化等を目的として、現像剤量を少なくしたり、その際にさらにベタ濃度の追随性をあげるためにトナー濃度を高く設定した時に顕著に発生する。

【0005】JAPAN HARDCOPY'92予稿集（P93〜96）にはトナー飛散は帯電量と粒径の比 q/d で規定されると報告されている。また、特開平6-59507号には、トナー粒径とトナー製法、トナー粒子のキャリア表面の隠蔽率などを規定することによってトナー飛散が防止できると報告している。しかし、単純な現像ユニット中の現像剤の帯電量規定では完全に問題の解決にはなっていないし、またトナーのキャリア表面で隠蔽率だけでも問題の解決になっていないのが実情である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第1目的は、画像のシャープ性や階調性、グレインネス（粒状性）、ハーフトーンの均一性等の向上とトナー飛散の防止を両立させるようにした二成分系現像剤を用いる画像形成方法を提供することにある。本発明の第2の目的は、小粒径のトナーを用いる複写機、プリンター等の画像形成装置の内部で生じるトナー飛散を防止する、特に、磁気ブリッジ方式トナーセンサーを用いたトナー濃度制御を行*

$$-10 \leq QA - QB \leq 4 \quad (\mu C/g) \quad \dots (I)$$

（QA：前記の実質的にトナーを含まないキャリアと補給するトナーとを制御トナー濃度に設定し、ボールミルで15秒混合した時の帯電量の絶対値、

QB：前記の実質的にトナーを含まないキャリアと現像剤中のトナーとを制御トナー濃度に設定し、ボールミルで15秒混合した時の帯電量の絶対値。）

【0010】（4）トナー及びキャリアからなる二成分系現像剤を用い静電潜像を現像し、かつトナー濃度を現像剤の透磁率を磁気ブリッジ方式トナーセンサーで測定して制御する画像形成方法において、該現像でトナーを消費し実質的にトナーを含まないキャリアと、補給す

*う場合のトナー飛散を防止させるようにした二成分系現像剤を用いる画像形成方法を提供することにある。本発明の第3の目的は、機械の小型化やその際のベタの追随性をあげるため、トナー濃度を高く設定したり、現像剤量を少なくした時のトナー飛散を防止させるようにした二成分系現像剤を用いる画像形成方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば次の

（1）〜（7）にあげた画像形成方法が提供される。

（1）トナー及びキャリアからなる二成分系現像剤を用い静電潜像を現像する画像形成方法において、該現像でトナーを消費し実質的にトナーを含まないキャリアと、補給するトナーとを、画像形成装置中で制御しているトナー濃度に設定し、ボールミルで15秒混合した時の帯電量の絶対値が $7 \mu C/g \sim 40 \mu C/g$ になるように混合し、かつトナーの体積平均粒径を6〜9 μmにすることを特徴とする画像形成方法。

【0008】（2）トナー及びキャリアからなる二成分系現像剤を用い静電潜像を現像する画像形成方法において、該現像でトナーを消費し実質的にトナーを含まないキャリアと、補給するトナーとを、画像形成装置中で制御しているトナー濃度に設定し、ボールミルで15秒混合した時の平均帯電量の絶対値が $2 \times 10^{-9} \mu C/\text{個} \sim 12 \times 10^{-9} \mu C/\text{個}$ になるように混合することを特徴とする画像形成方法。

【0009】（3）トナー及びキャリアからなる二成分系現像剤を用い静電潜像を現像する画像形成方法において、該現像でトナーを消費し実質的にトナーを含まないキャリアと、補給するトナーとを、画像形成装置中で制御しているトナー濃度に設定し、ボールミルで15秒混合した時の帯電量の絶対値が $7 \mu C/g \sim 40 \mu C/g$ 、トナーの体積平均粒径が6〜9 μmで、現像剤中のトナーの帯電能力と補給トナーの帯電能力の関係が下記式(I)で表されるように混合することを特徴とする画像形成方法。

【数1】

るトナーとを、画像形成装置中で制御しているトナー濃度に設定し、ボールミルで15秒混合した時の帯電量の絶対値が $10 \mu C/g \sim 40 \mu C/g$ になるように混合し、かつトナーの体積平均粒径を6〜9 μmにすることを特徴とする画像形成方法。

【0011】（5）トナー及びキャリアからなる二成分系現像剤を用い静電潜像を現像し、かつ制御されるトナー濃度でのキャリア表面のトナー粒子の占める割合を20%以上にする画像形成方法において、該現像でトナーを消費し実質的にトナーを含まないキャリアと、補給するトナーとを、画像形成装置中で制御しているトナー

濃度に設定し、ボールミルで15秒混合した時の帯電量の絶対値が $10\mu\text{C/g} \sim 40\mu\text{C/g}$ になるように混合し、かつトナーの体積平均粒径を $6 \sim 9\mu\text{m}$ にすることを特徴とする画像形成方法。

【0012】(6) トナー及びキャリアからなる二成分系現像剤を用い静電潜像を現像し、かつ制御されるトナー濃度が下記式(II)を満足する画像形成方法において *

$$rc^3 \rho c \cdot a / rt \rho t \cdot (rc + rt)^2 \cdot (100 - a) \geq 0.08 \quad \cdots (II)$$

(ここで、 rc ; キャリア粒径、 ρc ; キャリア真比重、 rt ; トナー粒径、 ρt ; トナー真比重、 a ; トナー濃度 (wt%) である。)

【0013】(7) トナー及びキャリアからなる二成分系現像剤を用い静電潜像を現像し、かつ画像形成装置の1現像ユニット中のキャリアの表面積を 15m^2 以下とする画像形成方法において、該現像でトナーを消費し実質的にトナーを含まないキャリアと、補給するトナーとを、画像形成装置中で制御しているトナー濃度に設定し、ボールミルで15秒混合した時の帯電量の絶対値が $10\mu\text{C/g} \sim 40\mu\text{C/g}$ になるように混合し、かつトナーの体積平均粒径を $6 \sim 9\mu\text{m}$ にすることを特徴とする画像形成方法。

【0014】本発明者らは、前記のトナー飛散の発生メカニズムについて鋭意研究した結果、少なくとも以下①②に示す二つの発生パターンのあることがわかった。

①現像剤中のキャリアと補給されるトナーの帯電の立ち上がりが低く、補給トナーに短時間で適正な帯電量が得られなかった場合。

②現像剤中のトナーと比較して、補給されるトナーの帯電の立ち上がりが高く、既に現像剤中にあるトナーをはじき出す場合。

【0015】前記①のメカニズムによるトナー飛散を防止するためには、補給トナーと現像剤中のキャリアとの帯電の立ち上がりを規定する必要がある。従来は現像剤の帯電量での議論がなされていたが、トナー飛散に対しては、トナーが補給された直後に、無帯電であったトナーがいかにかすばやく電荷を持つようになるかが重要であることがわかった。具体的には、トナーの体積平均粒径が $6 \sim 9\mu\text{m}$ の場合、画像形成装置中の現像剤からトナーを除去したキャリア (静電潜像を顕像化でトナーを消費※

$$rc^3 \rho c \cdot a / rt \rho t \cdot (rc + rt)^2 \cdot (100 - a) \geq 0.08 \quad \cdots (II)$$

(ここで、 rc ; キャリア粒径、 ρc ; キャリア真比重、 rt ; トナー粒径、 ρt ; トナー真比重、 a ; トナー濃度 (wt%) である。)

【0018】さらに、前記①のパターンのトナー飛散は現像剤中のトナー濃度の制御を磁気ブリッジ方式のトナー濃度センサーを用いて行う場合も顕著であることがわかった。周知の通り、このセンサーでは現像剤の高密度を透磁率をもって検知している。帯電の立ち上がりの低いトナーが補給されると、極くわずかの十分な電荷を持たないトナー粒子が現像剤間隙に入り込むため、トナー

※て、該現像でトナーを消費し実質的にトナー含まないキャリアと、補給するトナーとを、画像形成装置中で制御しているトナー濃度に設定し、ボールミルで15秒混合した時の帯電量の絶対値が $10\mu\text{C/g} \sim 40\mu\text{C/g}$ になるように混合し、かつトナーの体積平均粒径を $6 \sim 9\mu\text{m}$ にすることを特徴とする画像形成方法。

【数2】

※し実質的にトナーを含まないキャリア)と、補給するトナーとを、画像形成装置中で制御しているトナー濃度に設定し、ボールミルで15秒混合した時の帯電量の絶対値が $7\mu\text{C/g}$ 以上であることが必要である。トナー飛散は、トナー1個の帯電量でも規定ができる。この場合、画像形成装置中の現像剤からトナーを除去したキャリアと、補給するトナーとを、画像形成装置中で制御しているトナー濃度に設定し、ボールミルで15秒混合した時の平均帯電量の絶対値が $2 \times 10^{-9}\text{C/個}$ 以上であることが必要となる。

【0016】このパターンでのトナー飛散は、トナー濃度を高く設定したり、現像剤量を少なくした時に顕著に発生するが、これは補給されたトナー粒子が帯電のために占有できるキャリアの表面積が小さいためと考えられる。したがって、トナー濃度はキャリア表面のトナー粒子被覆率として、現像剤量は現像ユニット内のキャリアの表面積量として表現するのが適当である。検討の結果、上述した帯電量が $10\mu\text{C/g}$ 以下で、キャリア表面のトナー粒子被覆率が20%を超えた場合、現像ユニット中のキャリアの表面積が 15m^2 以下であった場合、いずれもトナー飛散が急激に悪化し、単に機内でのトナー飛散にとどまらず、画像上に地汚れとして発現するに至った。これらのプロセス条件では上述した帯電量が $10\mu\text{C/g}$ 以上であることが重要である。

【0017】ここで、キャリア表面のトナー粒子被覆率は電子顕微鏡等で直接観察しても良いし、BET比表面積計で得られたキャリア表面積とトナー粒子径から算出しても良い。また、キャリア表面のトナー粒子被覆率20%以上という条件は、簡易的に下記式(II)で示すことができる。

【数2】

の補給に相応した高密度の低下が生じない。そのため、若干トナー濃度が高めとなる。トナー濃度が高めになると、次に補給されるトナーが帯電するために必要なキャリア表面が狭くなる。すると、次に補給されたトナーのうち、十分な電荷を持たず、現像剤間隙に入り込むトナー粒子が増す。トナー濃度がさらに高くなる。この繰り返しによって、弱帯電トナーが増し、トナー飛散が発生する。

【0019】一方、前記②のメカニズムでのトナー飛散の場合は、現像ユニット内や初期現像剤を作成するとき

の熱や力によって、トナーの表面状態が変化し、現像剤中のトナー帯電能力が低下した場合や、トナーロット間での帯電量ばらつきによって、現像剤中のトナーより補給トナーの帯電能力が勝るときに生じる。このパターン*

$$Q_A - Q_B \leq 4 \quad (\mu C/g)$$

(ここで、 Q_A は"現像剤からトナーを除去したキャリアと補給するトナーを制御トナー濃度に設定し、ボールミルで15秒混合した時の帯電量の絶対値"、 Q_B は"現像剤からトナーを除去したキャリアと現像剤中のトナーを制御トナー濃度に設定し、ボールミルで15秒混合した時の帯電量の絶対値"である。)

また、帯電量の絶対値が $40 \mu C/g$ を超えたり、 $12 \times 10^{-9} \mu C/\text{個}$ を超えると十分な画像濃度が得られないという問題が発生する。さらに、 Q_A と Q_B の差が $10 \mu C/g$ を超えた場合はトナーが切り替わった時に著しく画

$$-10 \leq Q_A - Q_B \leq 4 \quad (\mu C/g)$$

【0021】さらに、トナー濃度を高く設定したり、現像剤量を少なくした場合、トナー濃度制御が磁気ブリッジ方式トナーセンサーである場合は、ボールミルで15秒混合した時の帯電量の絶対値が $10 \mu C/g \sim 40 \mu C/g$ であることが重要となる。

【0022】これまでに述べた帯電量は、直径60mmのボールミルに装置中の現像剤からトナーを除去したキャリア50gと、補給トナーを画像形成装置中で制御しているトナー濃度になる量を投入し、ボールミルを100rpmで15秒回転させた後に、トナーとキャリアからなる現像剤をボールミルからとりだし、ブローオフ帯電量測定装置で測定したものである。

【0023】本発明においては、トナー、キャリアとも用いられる材料については特に限定されず、公知の材料すべてが使用できる。本発明に使用されるバインダー樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、

*でのトナー飛散を防止するためには下記式(III)の関係を満足することが必要である。

【数3】

…(III)

※像品質の変化が生じる等の問題を有する。

【0020】以上より、一般的な使用環境においては、ボールミルで15秒混合した時の帯電量の絶対値が $7 \mu C/g \sim 40 \mu C/g$ で、かつトナーの体積平均粒径が $6 \sim 9 \mu m$ であること、もしくは、ボールミルで15秒混合した時の平均帯電量の絶対値が $2 \times 10^{-9} \mu C/\text{個} \sim 12 \times 10^{-9} \mu C/\text{個}$ であること、また、下記式(I)を満足することが重要となる。

【数1】

…(I)

ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

【0024】着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ビグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーカーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、バラレッド、ファイセーレッド、バラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH)、ファストスカーレットVD、バルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ボグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームパーミリオン、ベンジ

ジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ビーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジnkグリーン、酸化クロム、ビリジアン、エメラルドグリーン、ビグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。使用量は一般にバインダー樹脂100重量部に対し0.1~50重量部である。

【0025】本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩(フッ素変性4級アンモニウム塩を含む)、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。これらの荷電制御剤は、必要に応じて、複数が併用されてもよい。

【0026】本発明において荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂100重量部に対して0.1~10重量部の範囲、好ましくは2~5重量部の範囲で用いられる。0.1重量部未満では、トナーの負帯電が不足し実用的でない。逆に10重量部を越えると、トナーの帯電性が大きすぎ、キャリアとの静電的吸引力の増大の*

*ため、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。

【0027】その他の添加物としては、例えばコロイド状シリカ、疎水性シリカ、脂肪酸金属塩(ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウムなど)、金属酸化物(酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化アンチモンなど)、フルオロポリマー等があげられ、その適当量が含有されてもよい。

【0028】更に本発明のトナーは更に磁性材料を含有させ、磁性トナーとしても使用し得る。本発明の磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄、鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれら金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金およびその混合物などが挙げられる。これらの強磁性体は平均粒径が0.1~2 μ m程度のものが望ましく、トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重量部に対し約20~200重量部、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対し40~150重量部である。

【0029】本発明で使用されるキャリアとしては鉄粉、フェライト、ガラスビーズ等、従来と同様である。なおこれらキャリアは樹脂を被覆したものでもよい。この場合に使用される樹脂はポリ弗化炭素、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、ポリビニルアセタール、シリコーン樹脂等である。

【0030】トナーとキャリアとの混合割合は、一般にキャリア100重量部に対しトナー0.5~6.0重量部程度が適当である。

【0031】

【実施例】以下に本発明を下記の実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、部数はすべて重量部である。まず、いくつかの本発明に関わるトナー及びキャリアの製造例を以下に示す。

【0032】(トナー製造例1)

スチレン-n-ブチルアクリレート共重合体(共重合比83/17) 90部

(Mn=12000、Mw/Mn=24、Tg=54℃)

カーボンブラック 10部

含クロムアゾ染料(ボントロンS34、オリエント化学社製) 2部

ポリプロピレンワックス(サンワックス660P、三洋化成社製) 2部

からなる材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練した。混練物を圧延冷却後粉碎分級を行い、体積平均粒径9.5 μ m、8.5 μ m、7.5 μ m、6.5 μ mのトナー4種のトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(R972、日本アエロジル社製)を各々0.3wt%、0.4wt%、0.※

※5wt%、0.6wt%添加し、ミキサーで混合トナーサンプルA1~A4を得た。なお、トナーの真比重は1.3であった。

【0033】(トナー製造例2)

スチレン-n-ブチルアクリレート共重合体(共重合比83/17) 90部

(Mn=12000、Mw/Mn=24、Tg=54℃)

カーボンブラック 10部

11

12

フェノール誘導体(ポントロンE89、オリエント化学社製)

2部

ポリプロピレンワックス(サンワックス660P、三洋化成社製)

2部

からなる材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練した。混練物を圧延冷却後粉碎分級を行い、体積平均粒径 $9.5\mu\text{m}$ 、 $8.5\mu\text{m}$ 、 $7.5\mu\text{m}$ 、 $6.5\mu\text{m}$ のトナー4種のトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(R972、日本アエロジル社製)を各々0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%

※%、0.6wt%添加し、ミキサーで混合トナーサンプルB1~B4を得た。なお、トナーの真比重は1.3であった。

【0034】(トナー製造例3)

スチレン-n-ブチルアクリレート共重合体(共重合比83/17) 90部

(Mn=12000、Mw/Mn=24、Tg=54℃)

カーボンブラック

10部

フェノール誘導体(ポントロンE89、オリエント化学社製)

0.5部

ポリプロピレンワックス(サンワックス660P、三洋化成社製)

2部

からなる材料をミキサーで混合後2本ロールミルで溶融混練した。混練物を圧延冷却後粉碎分級を行い、体積平均粒径 $9.5\mu\text{m}$ 、 $8.5\mu\text{m}$ 、 $7.5\mu\text{m}$ 、 $6.5\mu\text{m}$ のトナー4種のトナーを得た。さらに、疎水性シリカ(R972、日本アエロジル社製)を各々0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%

※%、0.6wt%添加し、ミキサーで混合トナーサンプルC1~C4を得た。なお、トナーの真比重は1.3であった。

【0035】(キャリア製造例1)

シリコン樹脂溶液(信越化学社製、KR50)

100部

カーボンブラック(キャボット社製、BP2000)

3部

トルエン

100部

からなる混合物をホモミキサーで30分間分散して被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を平均粒径 $50\mu\text{m}$ の球状フェライト1000部の表面に流動床型塗布★

★装置を用いて被覆層を形成したキャリアAを得た。キャリアAの真比重は5.0であった。

【0036】(キャリア製造例2)

シリコン樹脂溶液(信越化学社製、KR50)

100部

カーボンブラック(キャボット社製、BP2000)

3部

トルエン

100部

からなる混合物をホモミキサーで30分間分散して被覆層形成液を調製した。この被覆層形成液を平均粒径 $80\mu\text{m}$ の球状フェライト1000部の表面に流動床型塗布装置を用いて被覆層を形成したキャリアBを得た。キャリアBの真比重は5.0であった。

【0037】実施例1

製造例で示したトナーA3とキャリアAを混合しトナー濃度6wt%の二成分系現像剤を作成した。この現像剤をリコー社製複写機(イマジオ320)の現像部を少量現像剤に対応するよう改良した実験機に入れ、補給用のトナーを現像剤作成と同じA3を用い評価を行った。ここで、現像剤量は100g、イマジオ320での濃度制御は感光体上にトナーパターンを形成し、その現像量か☆

☆ら濃度を制御する方式である。ラン評価結果をまとめて表1に示す。ここで、トナー被覆率は電子顕微鏡写真から計算した。実験機内でのトナー飛散は1000枚を連続コピーしたのち、現像部を抜き出し目視観察で行った。また、地汚れは1000枚を目視で観察判定した。表1中のQ/Mは1000枚での現像剤の帯電量、QAは現像剤からトナーを除去したキャリアと補給するトナーを制御トナー濃度に設定し、ボールミルで15秒混合した時の帯電量の絶対値、QA'はQAをトナー1個当りに換算した値である。また、トナー濃度は下記式(IV)で計算された値である。

【数4】

$$rc'pc \cdot a / rtp t \cdot (rc + rt)^2 \cdot (100 - a)$$

…(IV)

(rc、pc、rt、pt、aは前記式(II))と同じ。)

QBは現像剤からトナーを除去したキャリアと現像剤中のトナーを制御トナー濃度に設定し、ボールミルで15秒混合した時の帯電量の絶対値である。ここで、特に現像部でのシェアや現像剤作成時のシェアがかかっておらず、また、現像剤作成トナーと補給トナーが全く同一のため、現像剤中のトナー帯電能力QAと補給トナーの帯電能力QBは等しいと考えることが出来る。

【0038】実施例2

製造例で示したトナーA3とキャリアAを混合しトナー濃度6wt%の二成分系現像剤を作成した。この現像剤をリコー社製複写機(イマジオ320)の現像部を改良した実験機に入れ、補給用のトナー現像剤作成と同じA3を用い評価を行った。ここで、現像部をさらに改良し磁気ブリッジ方式トナーセンサーでトナー濃度制御を行った。その結果、1000枚通紙しても特に実験機内でのトナー飛散は発生せず、また10000枚でも特に問

題が発生しなかった。

【0039】実施例3

製造例で示したトナーB3とキャリアAを混合しトナー濃度6wt%の二成分系現像剤を作成した。この現像剤をリコー製複写機（イマジオ320）の現像部を改良した実験機に入れ、補給用のトナーをA2を用い評価を行った。ここで、現像部をさらに改良し磁気ブリッジ方式トナーセンサーでトナー濃度制御を行った。1000枚通紙しても特に実験機内でのトナー飛散は発生せず、また10000枚でも特に問題が発生しなかった。1000枚通紙時の現像剤を用い、QAとQBを測定したところ、QAは7.8 $\mu\text{C}/\text{q}$ 、QBは10.7 $\mu\text{C}/\text{q}$ であった。

【0040】実施例4～14

製造例で示したトナーとキャリアを組み合わせ、実施例1と同様の評価を行った。ここで、実施例6はトナー濃度を2.5wt%に設定した。また、実施例7では、現像部を変更し現像剤量400gで、さらに実施例11では現像剤量400g、トナー濃度を2.5wt%で評価を行った。結果をまとめて表1に示す。実施例11では、トナー飛散の生じることなく良好であったが、連続コピー時にベタ部での画像濃度低下が観測された。

【0041】比較例1

製造例で示したトナーB3とキャリアAを混合しトナー濃度6wt%の二成分系現像剤を作成した。この現像剤をリコー社製複写機（イマジオ320）の現像部を改良した実験機に入れ、補給用のトナーを現像剤作成と同じB3を用い評価を行った。その結果、1000枚通紙後に現像部を取り出し観察したところトナー飛散が観察された。

【0042】比較例2

製造例で示したトナーB3とキャリアAを混合しトナー濃度6wt%の二成分系現像剤を作成した。この現像剤をリコー社製複写機（イマジオ320）の現像部を改良

した実験機に入れ、補給用のトナーを現像剤作成と同じB3を用い評価を行った。ここで、現像部をさらに改良し磁気ブリッジ方式トナーセンサーでトナー濃度制御を行った。その結果、1000枚通紙ではトナー濃度は大きく変化しなかったものの実験機内でのトナー飛散が観察された。また、10000枚ではトナー濃度が10wt%に上昇し、実験機内でのトナー飛散が非常に多く、画像上で地汚れも発生していた。

【0043】比較例3

実施例11と同じ現像剤をリコー社製複写機（イマジオ320）の現像部を改良した実験機に入れ、補給用のトナーをA2を用い評価を行った。1000枚通紙後に現像部を取り出し観察したところ大量のトナー飛散が観察された。1000枚通紙時の現像剤を用い、QAとQBを測定したところ、QAは10.8 $\mu\text{C}/\text{q}$ 、QBは6.7 $\mu\text{C}/\text{q}$ であった。

【0044】比較例4

実施例13と同じ現像剤をリコー社製複写機（イマジオ320）の現像部を改良した実験機に入れ、補給用のトナーをA2として評価を行った。1000枚通紙後に現像部を取り出し観察したところトナー飛散はみられなかった。補給用のトナーをC2に替え引続き評価を行った。変更後1000枚通紙後に現像部を取り出し観察したところトナー飛散はほとんど観察されなかったが、画像は徐々に太り気味になり画像チリが発生し出した。その時の現像剤を用い、QAとQBを測定したところ、QAは6.7 $\mu\text{C}/\text{q}$ 、QBは10.8 $\mu\text{C}/\text{q}$ であった。

【0045】比較例5～10

製造例で示したトナーとキャリアを組み合わせ、実施例1と同様の評価を行った。結果をまとめて表1に示す。

【0046】

【表1-(1)】

	トナー		キャリア		トナー濃度		現像剤量		帯電量 (μc)			
	サンプル	粒径 (μm)	サンプル	粒径 (μm)	濃度 (wt%)	吸蔵率 (%)	計算値	重量 (g)	塗面積 (m ²)	Q / M	QA' QA	QA' QA
実施例 1	A3	7.5	A	50	6	30	1.24	1000	22.6	16.3	11.2	3.2E-09
実施例 4	A1	9.5	A	50	6	20	0.91	1000	22.6	16.8	9.8	5.7E-09
実施例 5	A2	8.5	A	50	6	25	1.05	1000	22.6	17.2	11.5	4.8E-09
実施例 6	A4	6.5	A	50	6	35	1.48	1000	22.6	13.5	10.8	2.0E-09
実施例 7	A3	7.5	A	50	2.5	10	0.50	1000	22.4	22.6	13.1	9.8E-09
実施例 8	A3	7.5	A	50	6	30	1.24	400	9.0	15.1	11.6	3.3E-09
実施例 9	A3	7.5	B	80	6	50	2.19	1000	14.1	14.6	10.9	3.1E-09
実施例 10	B1	9.5	A	50	6	20	0.91	1000	22.6	18.2	9.1	5.3E-09
実施例 11	B2	8.5	A	50	6	25	1.05	1000	22.6	17.9	8.9	3.7E-09
実施例 12	A3	7.5	A	50	2.5	10	0.50	400	9.4	15.3	11.2	3.2E-09
実施例 13	A2	8.5	A	50	2.5	10	0.42	1000	23.4	18.1	8.9	3.7E-09
実施例 14	B2	8.5	A	50	2.5	10	0.42	1000	23.4	15.1	8.1	3.4E-09
比較例 1	C2	8.5	A	50	2.5	10	0.42	1000	23.4	21.1	3.7	1.5E-09
比較例 5	C3	7.5	A	50	6	30	1.24	1000	22.6	23.4	4.1	1.2E-09
比較例 6	B3	7.5	A	50	6	30	1.24	1000	22.6	17.1	8.5	2.4E-09
比較例 7	B4	6.5	A	50	6	35	1.48	1000	22.6	15.1	8.1	1.5E-09
比較例 8	B3	7.5	A	50	2.5	10	0.50	1000	23.4	24.1	9.8	2.8E-09
比較例 9	B3	7.5	A	50	6	30	1.24	400	9.0	16.6	8.9	2.6E-09
比較例 10	B3	7.5	B	80	6	50	2.19	1000	14.1	14.9	8.3	2.4E-09

[0047]

[表1-(2)]

	トナー 飛散	地汚れ	画 像 グレイネス
実施例 1	○	○	○
実施例 4	○	○	△
実施例 5	○	○	○
実施例 6	少し発生	○	○
実施例 7	○	○	○
実施例 8	○	○	○
実施例 9	少し発生	○	○
実施例 10	○	○	△
実施例 11	○	○	○
実施例 12	○	○	○
実施例 13	少し発生	○	○
実施例 14	少し発生	○	○
比較例 1	発生	発生	○
比較例 5	発生	発生	○
比較例 6	少し発生	○	○
比較例 7	発生	発生	○
比較例 8	少し発生	○	○
比較例 9	少し発生	発生	○
比較例 10	少し発生	○	○

* (注) トナー飛散、地汚れの欄で○はそれらが発生又はみられなかったことを示す。画像グレイネスで○は良好、△は普通を表わす。

【0048】

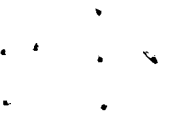
【発明の効果】本発明によれば、高画質化のために体積平均粒径9 μm以下のトナーを用いた複写機やプリンター等の画像形成装置において、トナー飛散を防止することができ、また画像のシャープ性や階調性、グレイネス（粒状性）、ハーフトーンの均一性等の向上も図られる。さらに、十分な画像濃度が得られ、トナー補給に伴う画像濃度変動も防止することができる。特に、磁気ブリッチ方式トナーセンサーを用いたトナー濃度制御を行う場合のトナー飛散を防止することができ、加えて、機械の小型化やその際のベタの追随性をあげるため、トナー濃度を高く設定したり、現像剤量を少なくした時のトナー飛散を防止することが可能となる。

*

フロントページの続き

(72)発明者 松井 秋雄
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 富田 正実
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 加藤 貴久
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 増田 稔
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内
(72)発明者 鈴木 智美
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内



THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)